

气氛掺氮直拉硅单晶中氮关施主 的光热电离光谱研究

张溪文 阙端麟

(浙江大学硅材料国家实验室 杭州 310027)

石晓红 沈学础

(中国科学院上海技术物理所红外物理国家实验室 上海 200083)

摘要 以光热电离光谱方法指证了减压充氮气氛下生长的微氮直拉硅单晶中的氮关浅施主 NRD(Nitrogen Related Donor). 确认 NRD 的形成温区为 300~800 C, 900 C 以上退火将被不可逆消除. 指出 NRD 可能有 N-O 复合体和氧凝聚态浅施主两种形式, 各有不同的热处理行为.

PACC: 6170T, 7155, 0765G, 6170A

1 引言

掺杂第五族元素,可在第四族半导体材料的禁带中引入浅施主能级,从而有效地控制费米能级的位置,这已是半导体材料工业中十分成熟的工艺技术.磷(P)杂质掺入硅单晶后,占据浅施主能级,在室温、轻掺($<10^{17}\text{cm}^{-3}$)条件下几乎全部电离,载流子浓度近似等于掺杂浓度.掺砷(As)或锑(Sb)也有类似的性质.但同是第五族的氮(N)却与它们有不同的性质.研究表明^[1,2],氮注入区熔硅(NFZ-Si)中,只有很小一部分(约1%)对浅施主态有贡献,它们以 SL_5 偏心替位氮结构存在;在掺氮直拉硅单晶(NCZ-Si)中,也发现了与氮有关的新的浅施主态 NRD(Nitrogen Related Donor)^[3],其数量级可达 10^{14}cm^{-3} ,但不是 SL_5 心结构.可见,氮及其引起的浅施主态有特殊的性质,不能作为可掺杂元素.然而,在硅基材料和器件工艺中不可避免地会引入微量氮杂质(如氮气常用作高温过程的保护气氛; Si_3N_4 充当双极型器件工艺中的掩膜;高纯氮气已成功地代替氩气用作直拉法生长硅单晶的保护气氛^[4]等).因此,硅单晶中微量氮杂质的浅施主行为不容忽视.这方面的研究早在五十年代末就已开始了.早期研究着重于 NFZ-Si 中 NRD 的结构和性质,近年来,研究兴趣开始转到 NCZ-Si 中的 NRD 方面.

Suezawa 发现与标准 FZ-Si 光谱对比, NCZ-Si 的低温红外光谱中出现五条新的谱峰,

张溪文 男,1968年生,博士,目前从事硅材料杂质缺陷研究
阙端麟 男,1928年生,中国科学院院士,从事硅材料科学的科研教学工作
1996年3月23日收到初稿,1996年11月1日收到修改稿

它们与由硅单晶中浅施主态有效质量近似理论(EMT)计算出的电子由 $1s$ 跃迁到 $2p_0$ 和 $2p_{\pm}$ 的情形较为吻合. 他进一步研究了 $[O]$ 、 $[N]$ 变化与这些浅施主谱峰的关系, 认为 NRD 来源于 N-N 对与间隙氧形成的 N-O 复合体的五种形式, 它们有不同的热稳定性, 1100°C 才能全部消除^[5,6]. Griffin^[7] 分析了 NCZ-Si 的 PTIS (Photothermal Ionization Spectroscopy) 谱图, 不仅找到了 Suezawa 发现的 $1s$ 到 $2p_0$ 和 $2p_{\pm}$ 的跃迁峰, 而且发现了 $1s$ 跃迁到 $3p_{\pm}$ 和 $4p_{\pm}$ 的谱峰. 通过高 N 和低 N 样品 PTIS 的对比, 认为 NRD 可能是氧的凝聚态浅施主 STD (Shallow Thermal Donor), 氮对其有影响却不参与构成. 在热稳定性能上, 发现 STD 形成于 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$, 700°C 以上不再生成, 与氧关热施主 TD (Thermal Donor) 类似. 对比可见, Suezawa 与 Griffin 所研究的是占据同样浅施主能级的浅施主态, 但在对其本质的认识和热行为的描述上两者却未能统一. 他们的实验样品中微量的氮杂质皆来源于拉晶过程中投入熔硅中的 Si_3N_4 , 属液相掺氮法. 而 Hara^[8,9] 在氮气氛下高温退火的 CZ-Si 中也发现了 Suezawa 观察到的几种 N-O 浅施主, 说明氮也能通过气氛掺入单晶硅中. 我室在减压充氮保护气氛下生长 NCZ-Si^[4], 得到了新型的气氛掺氮的 NCZ-Si. 本文作者曾对其氮杂质的电学行为进行了大量研究^[3], 认为气氛掺氮同样在硅单晶中引入了氮关施主 NRD, 其形成于 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$. 在此温区 NRD 的形成与消退有可逆性, 而 900°C 以上 NRD 的可逆行为可以消除. 这些现象与 Suezawa 和 Griffin 又有差异. 到目前为止, NCZ-Si 中与氮有关的浅施主的研究尚未统一.

本文的目的一方面在于研究 NRD 在不同于液相掺氮的气氛掺氮 NCZ-Si 中的热稳定行为, 另一方面在于探讨 NRD 的本质. 我们在前面工作的基础上, 采用高灵敏的 PTIS 研究方法, 结合电学行为的研究, 进一步指出 NRD 的实际形成温区应为 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$, 900°C 退火可实现其消除. 另外, 针对 NRD 的本源问题, 提出 NRD 本质上可能有 N-O 复合体和氧凝聚态两种形式, 从而补充和修正了早期的某些观点, 使对 NRD 的认识有了进一步的加深.

2 实验方法与结果

开始实验之前先要解决取样问题. 从 CZ 法生长硅单晶锭的实际工艺过程来看, 硅锭的不同部位具有不同的热历史和杂质浓度, 且都在由硅熔点降至室温的随炉冷却过程中 900°C 以下温区经历了数小时的热处理过程. 因此, 已不能看作原始的状态. 国内外某些文献中样品的选取未充分考虑此因素. 基于此, 我们在实验中取同一硅片上对称分割的几块样品互作对比, 并将原生硅片经适当的高温预处理使杂质态在一定程度上恢复到原始状态. 这样, 样品的可比性大为提高, 实验的结论更为可靠.

样品 N-1、N-2 与 N-3 取自 Siltec 860D 型单晶炉中减压高纯氮气氛下 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的 N 型 NCZ-Si 单晶锭. 另外, 也从相似工艺条件下生长的 Ar 气氛保护的 CZ-Si 锭取样品 Ar-1 作为参照. 硅片表面镜面化学抛光. 热处理采用双管扩散炉, 以高纯惰性气体保护, 温度误差约 $\pm 2^{\circ}\text{C}$. 电阻率由 SZ-82 型四探针仪测出, 测量重复精度 $> 97\%$. 样品电阻率范围约 $10\sim 60\Omega \cdot \text{cm}$. 氧、碳和氮杂质的含量由傅里叶红外 (FTIR) 吸收光谱中 1106cm^{-1} 、 605cm^{-1} 和 963cm^{-1} 处吸收峰峰高测算得出, 转换因子分别取 3.14×10^{17} 、 1.1×10^{17} 和 1.83×10^{17} . 具体参数见表 1.

表 1 原始实验样品基本参数

样品编号	氧浓度/ 10^{17}cm^{-3}	碳浓度/ 10^{16}cm^{-3}	氮浓度/ 10^{15}cm^{-3}	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
Ar-1	5.80	0.68		18.4
N-1	7.82	0.42	0.8	50.4
N-2	5.38	0.82	5.0	10.2
N-3	6.10	0.70	3.2	20.1

浅施主态检测采用已知的杂质浅施主态检测方法中最灵敏的光热电离光谱(PTIS)法, 利用 Bruker IFS-113V 型快扫描红外傅里叶光谱仪和 Oxford 104F 型流动光学低温(液氮)杜瓦, 在 28K 低温下完成. 电极的制备是本实验的关键. 首先我们在样品的两个要制电极处进行磷离子注入, 然后进行约 950°C , 30 秒快速退火以激活磷离子, 最后制成液氮温度下仍保持欧姆特性的电极.

将样品 N-1 均分为六等份, 先在 900°C 预处理 60 分钟以消除原生单晶在随炉冷却过程中形成的各种缺陷(包括 NRD^[3]), 测出电阻率作为基准. 随后分别在每隔 50°C 的各温度点以 0.5h 为时间间隔分别等时退火, 测出各点的电阻率. 在图中连接各退火时刻的六个测点, 得图 1 所示 NCZ-Si 在 $500\sim 750^\circ\text{C}$ 温区的等时退火曲线. 由图可见, 随退火时间的延长, 电阻率在各个退火温度点都有所降低, 1.5h 后此趋势渐缓. 550°C 以上 1.5h 热处理时间内, 电阻率下降的总量以 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 最为明显.

将 N-1 和 N-3 在 650°C , 0.5h 退火以消除热施主 TD, 随后 900°C 下退火并延长退火时间, 在其中各时刻分别取出样品测电阻率, 然后分别 650°C , 1h 后续退火并测电阻率. 由图 2 可见, 900°C 退火时电阻率有逐渐升高并趋于稳定的趋势. 短于 900°C , 2h 预退火的样品, 在 650°C , 1h 后续退火中, 电阻率又恢复到 900°C 退火前的数值, 而 900°C , 2h 以上退火的样品无此性质.

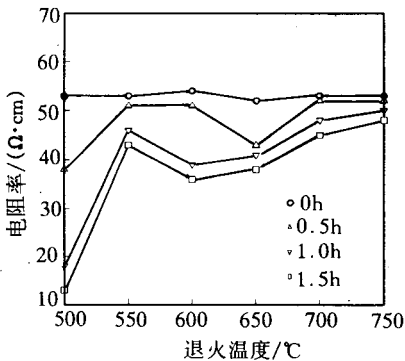
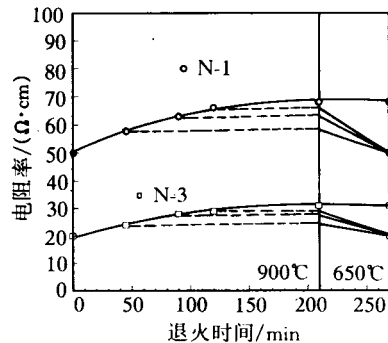


图 1 NCZ-Si 样品 N-1 等时退火曲线

图 2 NCZ-Si 样品 $900^\circ\text{C}+650^\circ\text{C}$ 两步退火曲线

将 N-2 三等分成 N-2(a)、N-2(b)、N-2(c), 1250°C , 20min 预退火后, 分别进行如下热处理: N-2(a): 450°C 1h; N-2(b): 650°C 5h; N-2(c): 650°C 5h + 900°C 2h. 图 3 显示了这三种样品 $225\sim 300\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的 PTIS 谱图对比. 图 4 给出了 Ar-1 与 N-2(a) 样品 $200\sim 360\text{cm}^{-1}$ 的 PTIS 谱线对比. 其中原生样品 Ar-1 在随炉冷却过程中已经历了 450°C 长时间退火, 因此与 N-2(a) 有类似的热历史, 可以互为对比.

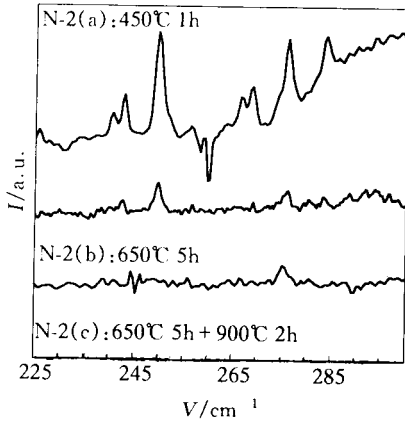


图3 N-2(a)、N-2(b)和N-2(c)样品 PTIS 谱图对比

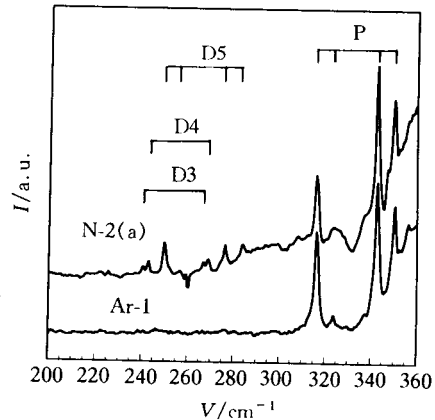


图4 Ar-1 与 N-2(a)样品 PTIS 谱图对比

3 分析与讨论

普通的直拉硅单晶(氩气氛下生长, 无氮杂质)中除人为引入的掺杂剂外, 还存在与氧有关的热施主 TD(Thermal Donor)和新施主 TND(Thermal New Donor)施主中心. 研究表明^[10,11], TD 形成于 300~550°C, 550°C 以上迅速消除; TND 形成于 500~800°C, 需十几个小时退火才能缓慢生成. 我们的等时退火实验中(见图 1), 900°C 预退火已消除了 TD 及可能存在的 TND, 而 550°C 以上由于热处理时间较短, 不可能生成 TND. 因此, 550~750°C 温区电阻率的异常下降现象与 TD 和 TND 无关, 是由某种氮相关浅热施主 NRD(Nitrogen Related Donor)的形成所引起的. 实验中还发现, 800°C 以上电阻率下降不明显, 表明 NRD 主要生成于 800°C 以下. 600~650°C 温区电阻率下降较为显著, 说明 600~650°C 是 NRD 较为活跃的形成温区. 550°C 以下电阻率的降低可归因于 TD 的重新生成, 当然也不排除生成 NRD 的可能性, 但仅从电阻率变化上无法明确判断. 另外, 在靠近晶锭尾部取得的样品中, NRD 的生成量明显偏低, 这可能由尾部较高的氮含量与较长的高温热历史等因素引起, 还需作进一步的研究.

图 2 反映了 NRD 的退除规律. 900°C 退火时, NRD 有逐渐退除的趋势. 但在短时间处理下这种退除是不稳定的, 表现为 650°C 后继退火中电阻率的逆向可回复性. 只有 900°C 退火 2h 以上, NRD 生成与消退的可逆行为才得以完全抑制, NRD 被不可逆消除.

我们注意到在通常情况下, 600~650°C 是 NRD 较为活跃的形成温区, 但同时也是氧的凝聚态热施主 TD 溶解消除的温区, 此为同时进行的两个相反过程, 说明 NRD 不能完全等同于氧的凝聚态, 这与 Griffin 相矛盾. 另外, 900°C 2h 退火后 NRD 即能彻底退除, 不须要 1100°C 高温, 这也与 Suezawa 的结论不一致. 以上仅研究电阻率的变化, 不足以给出充分的证据, 而 PTIS 提供了进一步研究 NRD 本质的手段.

由图 4 可见, N-2(a)与 Ar-1 样品的 PTIS 图谱中, 皆出现磷杂质施主态特征峰, 表明两图谱具有较好的可比性. N-2(a)谱中除磷的一组谱峰外, 240~310 cm^{-1} 之间还有较弱的系列谱峰, 可分为三组, 分别对应于三个不同的浅施主态, 记为 D3、D4 和 D5. 而它们在 Ar-1

样品的 PTIS 图谱中的相应位置并未出现,说明这些浅施主态与掺入硅中的氮杂质有关. 表 2 列出了这些谱峰的位置,同时列出了 Suezawa 的 IR 实验以及 Griffin 的 PTIS 实验得出的数据,另外还列出了磷的谱峰位置以及通过有效质量近似(EMA)模型计算出的各施主态的电离能. 对比可见,我们的 PTIS 中出现的 D3、D4 和 D5 与 Suezawa、Griffin 研究的液相掺氮硅单晶中的 NRD 占据同样能级位置,其电离能基本相同. 这表明氮的不同掺入方式对其在 CZ-Si 中引入的浅施主不产生质的影响. 图 4 的结果也说明,在热施主 TD 大量形成的 450℃ 温度点,NRD 的生成也很活跃. 这就补充说明了图 1 中 550℃ 以下,电阻率的异常下降是由 TD 和 NRD 的同时生成所引起的. 因此,NRD 的生成温区应扩展到 500℃ 以下,而不仅仅局限于文献[3]所提出的 500~900℃. 在我们的 PTIS 中未观察到 D1、D2 谱峰,这是因为它们的热稳定性较差(900℃ 10 分钟退火即可消除^[6]),而我们在制欧姆电极时样品经过 950℃ 30 秒退火,D1、D2 已经消除.

表 2 NRD 对应各光热电离谱线位置(cm^{-1})及各施主杂质电离能
(与 Suezawa^[5]的 IR 和 Griffin^[7]的 PTIS 数据对比)

浅施主态	作者	1s-2p ₀	1s-2p _±	1s-3p ₀	1s-3p _±	1s-4p _±	E _i /meV
D1	Suezawa	190.8	233.7				35.38
	Griffin	190.9	233.8		260.3		35.39
	本文						
D2	Suezawa	195.0	237.9				35.90
	Griffin	194.9	237.9		264.2		35.90
	本文						
D3	Suezawa	197.7	240.5		266.7		36.21
	Griffin	197.6	240.4		266.5		36.21
	本文		240.6		266.6		36.18
D4	Suezawa	200.2	242.4		268.8		36.45
	Griffin	198.9	242.4		268.7	275.9	36.46
	本文		243.0		269.0		36.47
D5	Suezawa	207.4	249.9				37.38
	Griffin	207.3	249.6		275.9	283.5	37.35
	本文	207.2	249.7	256.5	276.3	283.9	37.37
P	本文		316.3	324.0	342.8	350.0	42.50

对比图 3 中各谱图可见,450℃ 退火时存在浅施主 D3、D4、D5. 650℃ 退火时只有 D4、D5 谱峰出现,D3 谱峰消失. 650℃ + 900℃ 退火后各浅施主谱峰皆消失. 这表明各浅施主态有一定的形成温区,且其热稳定性随热处理温度而变化.

Griffin 研究表明^[7],STD 形成于 300~600℃,在能消除氧关施主的温区,STD 也消失. 由此作为证据之一,认为 STD 是氧的凝聚态. 由此推断,600℃ 以上,特别是 TD 能最快消除的特征温度 650℃,由于氧的凝聚态易于消融,STD 也应当容易消退,长时间退火下不可能存在. 文献[12]也类似认为 NRD 在 400℃ 最活跃,而 600℃ 到 900℃ 没有新的电话中心生成. 但我们的实验表明,600℃ 以上的温区,NRD 仍有明显的生成迹象(图 1). 另外,也在 PTIS 实验中观察到了 650℃ 5 小时长时间处理下浅施主 D4、D5 的存在(图 3). 这证明 NRD 不仅生成于 TD 活跃的形成温区 300~500℃,而且还生成于 TD 易于消除且氧的凝聚态易于溶解的 650℃ 以上的温区. 用 Griffin 的氧凝聚态形成浅热施主的理论可以解释 650℃ 退火 D3 的消失,但不能解释 650℃ 长时间退火时 D4、D5 仍然存在的现象(见图 3).

因此我们推断, NRD 的 D1~D5 五种浅施主态应该有两种来源, 其中 D1、D2、D3 可能对应于 Griffin 提出的氧凝聚态浅施主 STD, 氮对它们产生影响但不参与构成. 其形成于 300~600°C, 600°C 以上随氧凝聚态的溶解而消失^[7]. D4、D5 可能对应于 Suezawa 发现的 N-O 复合体的两种形态. 400~700°C 可能是较活跃的形成温区, 其热稳定性随热处理温度升高而降低. 在 300~900°C 范围内, 它们的形成与分解具有可逆性, 引起电阻率的可逆变化. 900°C 以上 N-O 复合体分解释放出的氮原子在较高的迁移率下互相团聚沉淀, 使浅施主不可逆消除^[3].

Suezawa 实验表明^[6], 1100°C 高温才能彻底消除 NRD, 由此认为 NRD 的热稳定性强于新施主 TND(900°C 可消除). 但图 3 中 N-2(c) 谱线表明, 900°C 2h 退火即可消除 NRD. 这可能是因为 Suezawa 实验中退火时间较短, 仅 30 分钟, 而我们为 2 小时. 事实上由图 2 可见, 经 900°C 30min 预退火, 后继 650°C 退火时电阻率仍会下降, 说明短时间内 NRD 的确未消除干净, 这与 Suezawa 所描述的情形一致. 而当 2 小时以后, NRD 便彻底消除且没有回复性. 可见, NRD 的消除是一个动力学控制的过程, 热处理时间和温度是两个关键因素. 由此可以预见: 在一定程度上, 低于 900°C 时, 只要退火时间足够长, NRD 也将不可逆消除. 这还需要进一步实验的证实. 与 Suezawa 相反, 我们认为, NRD 的热稳定性应弱于 TND. 因为在中氧含量下, 后者经历 950°C 32h 退火, 残余浓度仍高达 47%, 而前者 900°C 2h 可完全消除.

4 结 论

气氛掺氮直拉硅单晶在热处理过程中能形成氮关浅施主 NRD, 其形成于 300~800°C 温区, 900°C 以上不可逆消除. NRD 的热稳定性弱于新施主 TND, 强于热施主 TD. NRD 本质上可能有 N-O 复合体和氧凝聚态两种形式. 前者作用于 300~900°C, 其形成与分解具有可逆性, 900°C 以上长时间退火将不可逆消除; 后者作用于 300~600°C, 本质上可能是不同于热施主 TD 的氧的另一种凝聚态, 600°C 以上随氧凝聚态的溶解而消失.

致谢 本文的工作得到浙江大学半导体厂的大力协助, 在此深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Michell, J. Appl. Phys., 1975, **46**: 332.
- [2] K. L. Brower, Phys. Rev., 1982, **B26**(11): 6040.
- [3] X. W. Zhang, Phys. Stat. Sol. (a), 1996, **155**: 189.
- [4] D. L. Que, Science in China(Seirea), 1991, **34**: 8.
- [5] M. Suezawa, J. Appl. Phys., 1986, **25**: L859.
- [6] M. Suezawa, J. Appl. Phys., 1988, **27**: 62.
- [7] J. A. Griffin, Appl. Phys., 1989, **A48**: 47.
- [8] A. Hara, J. Appl. Phys., 1989, **28**: 142.
- [9] A. Hara, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**: 626.
- [10] Fuller, Phys. Rev., 1954, **96**: 833.
- [11] Ohsawa, J. Appl. Phys., 1982, **53**: 5733.
- [12] C. S. Chen, J. Appl. Phys., 1994, **76**: 3347.

Study of Photothermal Ionization Spectroscopy of Nitrogen Related Donors in Czochralski Silicon Under Nitrogen Atmosphere

Zhang Xiwen and Que Duanlin

(State key Laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Shi Xiaohong and Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
The Chinese Academy of Science Shanghai 200083)

Received 23 March 1996, revised manuscript received 1 November 1996

Abstract PTIS method is taken to indicate the presence of nitrogen related donor(NRD) in nitrogen doped CZ-Si grown under high purity nitrogen atmosphere at reduced pressure. It is confirmed that NRD are generated between 300~800°C, and can be unreversibly annihilated under 900°C heat-treatment. N-O complex and oxygen agglomeration may be two origins of NRD, each has different heat treatment behavior.

PACC: 6170T, 7155, 0765G, 6170A